

学校编码: 10384
学号: 20720131150118

分类号_____密级_____
UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

多元镍基纳米复合材料的可控制备及其在
锂离子电池中的应用

Controllable Synthesis and Application of the Nickel-based
Multi-element Nanocomposites for Lithium-ion Batteries

赵雅聪

指导教师姓名: 岳光辉 副教授

专 业 名 称: 材 料 工 程

论文提交日期: 2016 年 月

论文答辩时间: 2016 年 月

学位授予日期: 2016 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2016 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

针对日渐匮乏的不可再生资源，科研工作者们致力于开发和探索洁净、环保的可再生资源，并也开始寻求提高能源转换和存储的有效方法。作为具有能量密度高、循环寿命长、安全性能好等诸多优点的新型储能器件，锂离子电池从一出现就受到了使用者的追捧。由于资源丰富、环境友好、理论容量高等优点，过渡金属氧化物被认为是最具有发展潜力的新一代锂离子电池电极材料之一。金属有机框架（MOFs）是一种拥有高的比表面积和孔隙率，且形态和结构可调控的优良材料，被认为是合成负极材料的理想前驱体。本论文采用金属有机框架作为前驱体，成功合成了 $\text{ZnO}/\text{Ni}_3\text{ZnCo}_{0.7}/\text{C}$ 和 $\text{NiO}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 两种纳米复合材料体系，并对其形貌、微结构以及作为锂离子电池电极材料的储锂性能进行了较系统的研究。主要结果如下：

1. MOF 衍生的蛋黄壳结构的 $\text{ZnO}/\text{Ni}_3\text{ZnCo}_{0.7}/\text{C}$ 纳米复合材料

本实验通过简单的溶剂热反应时间的调控合成出了具有实心球和蛋黄壳结构的 $\text{Zn-MOF}/\text{Ni}$ 前驱体，继而高温热处理得到了多孔的 $\text{ZnO}/\text{Ni}_3\text{ZnCo}_{0.7}/\text{C}$ 纳米复合材料。

应用于锂离子电池负极材料时，在 500 mA g^{-1} 的电流密度下充放电 750 次后，蛋黄壳结构的 $\text{ZnO}/\text{Ni}_3\text{ZnCo}_{0.7}/\text{C}$ 纳米复合材料仍可保持 1002 mA h g^{-1} 的稳定可逆容量；而实心球结构的 $\text{ZnO}/\text{Ni}_3\text{ZnCo}_{0.7}/\text{C}$ 材料的比容量是 824 mA h g^{-1} 。前者优异的电化学性能主要得益于蛋黄壳结构可提供大的电极-电解质接触面积和更多的活性位点，并有效地缩短 Li^+ 的扩散路径。此外，其本身所具备的额外结构间隙和大的比表面积（ $112 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ）能够有效地缓解充放电过程中的结构性应变，防止材料结构崩溃，为其提供了作为电极材料的稳定循环特性及优异的倍率性能。

2. MOF 衍生的银耳状结构的 $\text{NiO}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 纳米复合材料

本实验在基于对反应物浓度、摩尔比等参数调控的基础上，通过溶剂热法合成了实心球和银耳状结构的 $\text{Ni}/\text{Co-MOF}$ 前驱体。继而高温热处理得到了多层空心球和银耳状结构的 $\text{NiO}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 纳米复合材料。

应用于锂离子电池负极材料时，银耳状结构的 $\text{NiO}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 纳米复合材料表现出了比多层空心球结构更加优异的电化学性能。其主要是由于银耳状结构中同

时存在着多层空心球和薄而多孔的二维片层,薄且多孔的二维片层提供了大的电极-电解质接触面积和更多的活性位点,并有效地缩短了 Li^+ 的扩散路径,这为其作为电极材料的稳定循环特性及优异的倍率性能提供了保障。

关键词: 锂离子电池; 纳米复合材料; 负极材料; 金属有机框架;
 $\text{ZnO}/\text{Ni}_3\text{ZnC}_{0.7}/\text{C}$; $\text{NiO}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$

Abstract

In the face of increasingly scarce non-renewable resources, scientific researchers are committed to exploring the clean and environment friendly renewable energy. At the same time, they also began to seek the effective methods to improve energy conversion and storage. As one new kind of energy storage devices with many superiorities (such as high energy density, long cycle life, good safety performance, and so on), lithium-ion batteries had been widely sought after since they appeared. Owing to the superiorities of rich resources, friendly environment and high theoretical capacity, transition metal oxides are deemed to be one of the most development potential materials as the anode materials of lithium ion batteries in the next generation. Metal organic frameworks (MOFs) are a kind of excellent materials owning many advantages, such as high specific surface area and porosity, and also the controllable morphology and structure, which are regarded as ideal precursors to synthesize anode materials. In this thesis, $\text{ZnO/Ni}_3\text{ZnC}_{0.7}/\text{C}$ and $\text{NiO/NiCo}_2\text{O}_4$ were successfully synthesized adopted metal-organic frameworks as precursors, their morphologies and microstructures had been studied systematically. And the lithium storage performance had been investigated also. The main results are as follows:

1. MOF-derived yolk-shell $\text{ZnO/Ni}_3\text{ZnC}_{0.7}/\text{C}$ nanocomposite

In this study, solid and yolk-shell structured Zn-MOF/Ni microspheres were synthesized with a simple solvothermal method through controlling reaction time. Then, by the high temperature heat treatment, the porous $\text{ZnO/Ni}_3\text{ZnC}_{0.7}/\text{C}$ nanocomposites with different microstructures were obtained.

Applied as anode material of the lithium-ion batteries, at a high current density of 500 mA g^{-1} after completed 750 cycles, the $\text{ZnO/Ni}_3\text{ZnC}_{0.7}/\text{C}$ nanocomposite with a yolk-shell structure can sustain a stable reversible capacity about 1002 mA h g^{-1} ; and the solid $\text{ZnO/Ni}_3\text{ZnC}_{0.7}/\text{C}$ spheres show a capacity of 824 mA h g^{-1} . Compared with the solid sphere structure, yolk-shell structure can not only afford larger electrode-electrolyte contact area and more active sites, but also can be helpful to shorten Li^+ transmission path, so that it owns more excellent electrochemical

performances. In addition, the yolk-shell structure owns free space and large specific surface area ($112 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), which can effectively alleviate the structural strain in the process of discharging and charging, and then prevent the structure collapse of the active materials. The advantages mentioned above provide the stability cycle characteristic and excellent rate performance for yolk-shell structure $\text{ZnO}/\text{Ni}_3\text{ZnC}_{0.7}/\text{C}$ nanocomposite as the electrode material.

2. MOF-derived tremella-like $\text{NiO}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ nanocomposite

In this experiment, solid sphere and tremella-like structured Ni/Co -MOF precursors were successfully synthesized by solvothermal method through controlling the experimental parameters (mole ratio, concentration of the reactants). Followed by high temperature treatment, multilayered hollow sphere and tremella-like structured $\text{NiO}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ nanocomposites were obtained.

Applied as anode material of lithium-ion batteries, tremella-like $\text{NiO}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ nanocomposite exhibits superior electrochemical performances than the multilayered hollow sphere. The main reasons as follows: tremella-like structure is composed by multilayered hollow sphere and thin two-dimensional layer, a thin and highly porous two-dimensional layer not only can offer larger area for electrode-electrolyte contact and improve more active sites, but also can be helpful to shorten Li^+ diffusion path. These advantages grant tremella-like $\text{NiO}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ nanocomposite stable cycle property and charming rate performance applied as anode material of lithium-ion batteries.

Keywords: Lithium-ion battery; nanocomposite; anode materials; metal-organic frameworks; $\text{ZnO}/\text{Ni}_3\text{ZnC}_{0.7}/\text{C}$; $\text{NiO}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$

目录

摘要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 锂离子电池概述.....	2
1.2.1 锂离子电池工作原理.....	2
1.2.2 负极材料类型.....	3
1.2.2.1 嵌入型负极材料.....	4
1.2.2.2 合金型负极材料.....	6
1.2.2.3 转换型负极材料.....	7
1.2.2.4 转换-合金型负极材料.....	9
1.2.3 提高负极材料电化学性能的途径.....	10
1.2.3.1 纳米结构设计.....	11
1.2.3.2 复合材料设计.....	13
1.2.3.3 材料表面改性.....	15
1.3 金属有机框架.....	16
1.3.1 金属有机框架的典型结构.....	17
1.3.2 金属有机框架的应用.....	17
1.3.2.1 催化领域.....	17
1.3.2.2 气体存储领域.....	18
1.3.2.3 锂离子电池领域.....	18
1.4 论文的研究内容与意义.....	21
1.4.1 MOF 衍生的蛋黄壳结构的 ZnO/Ni ₃ ZnCo _{0.7} /C 纳米复合材料.....	21
1.4.2 MOF 衍生的银耳状结构的 NiO/NiCo ₂ O ₄ 纳米复合材料.....	22
参考文献.....	23

第二章 MOF 衍生的蛋黄壳结构的 $\text{ZnO}/\text{Ni}_3\text{ZnC}_{0.7}/\text{C}$ 纳米复合材料的制备及其电化学性能.....31

2.1 引言.....	31
2.2 实验部分	32
2.2.1 实验合成	32
2.2.2 电池组装	33
2.2.3 测试仪器	33
2.3 结果与讨论	34
2.3.1 Zn-MOF/Ni 前驱体表征	34
2.3.2 反应时间的影响	36
2.3.3 $\text{ZnO}/\text{Ni}_3\text{ZnC}_{0.7}/\text{C}$ 表征.....	37
2.3.4 形成机理	43
2.3.5 $\text{ZnO}/\text{Ni}_3\text{ZnC}_{0.7}/\text{C}$ 电化学性能测试.....	44
2.4 本章小结	48
参考文献.....	49

第三章 MOF 衍生的银耳状结构的 $\text{NiO}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 纳米复合材料的制备及其电化学性能.....54

3.1 引言.....	54
3.2 实验合成	55
3.2.1 多层空心球结构的 $\text{NiO}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 的制备.....	55
3.2.2 银耳状结构的 $\text{NiO}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 的制备	55
3.3 结果与讨论	55
3.3.1 Ni/Co-MOF 前驱体表征	55
3.3.2 $\text{NiO}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 表征.....	58
3.3.3 形成机理	61
3.3.4 $\text{NiO}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 电化学性能测试	63
3.3.4.1 多层空心球结构的 $\text{NiO}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$	63

3.3.4.2 银耳状结构的 $\text{NiO}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$	64
3.4 本章小结.....	67
参考文献.....	69
第四章 结论.....	73
致谢.....	75
攻读硕士学位期间发表的论文.....	76

Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter I Introduction	1
1.1 Introduction	1
1.2 Overview of lithium ion batteries	2
1.2.1 The working principle of the lithium ion batteries	2
1.2.2 Types of anode materials	3
1.2.2.1 Intercalation anode materials	4
1.2.2.2 Alloy anode materials	6
1.2.2.3 Conversion anode materials.....	7
1.2.2.4 Conversion-alloy anode materials.....	9
1.2.3 The methods to improve the electrochemical performances of anode materials.....	10
1.2.3.1 Design of nanostructures	11
1.2.3.2 Preparation of composites.....	13
1.2.3.3 Surface modification of materials	15
1.3 Metal-organic frameworks	16
1.3.1 The typical structure of the metal-organic frameworks.....	17
1.3.2 The application of metal-organic frameworks	17
1.3.2.1 Catalysis	17
1.3.2.2 Gas storage.....	18
1.3.2.3 Lithium-ion batteries	18
1.4 Contents and significance of the work	21
1.4.1 MOF-derived yolk-shell ZnO/Ni ₃ ZnCo _{0.7} /C nanocomposite.....	21
1.4.2 MOF-derived tremella-like NiO/NiCo ₂ O ₄ nanocomposite	22

References.....	23
 Chapter II The preparation and electrochemical performances of MOF-derived yolk-shell ZnO/Ni₃ZnC_{0.7}/C nanocomposite	 31
2.1 Introduction	31
2.2 Experimental section	32
2.2.1 Experimental synthesis	32
2.2.2 The preparation of coin-type cells	33
2.2.3 Test instruments	33
2.3 Results and discussions.....	34
2.3.1 The characterization of Zn-MOF/Ni precursors.....	34
2.3.2 The influence of reaction time.....	36
2.3.3 The characterization of ZnO/Ni ₃ ZnC _{0.7} /C.....	37
2.3.4 The formation mechanism	43
2.3.5 The electrochemical performances of ZnO/Ni ₃ ZnC _{0.7} /C	44
2.4 Chapter conclusion	48
References.....	49
 Chapter III The preparation and electrochemical performances of MOF-derived tremella-like NiO/NiCo₂O₄ nanocomposite	 54
3.1 Introduction	54
3.2 Experimental syntheses.....	55
3.2.1 Synthesis of multilayered hollow NiO/NiCo ₂ O ₄ spheres	55
3.2.2 Synthesis of tremella-like NiO/NiCo ₂ O ₄	55
3.3 Results and discussions.....	55
3.3.1 The characterization of Ni/Co-MOF precursors.....	55
3.3.2 The characterization of NiO/NiCo ₂ O ₄	58
3.3.3 The formation mechanism	61
3.3.4 The electrochemical performances of NiO/NiCo ₂ O ₄	63

3.3.4.1 Multilayered hollow NiO/NiCo ₂ O ₄ spheres.....	63
3.3.4.2 Tremella-like NiO/NiCo ₂ O ₄	64
3.4 Chapter conclusion	67
References.....	69
Chapter IV Summary.....	73
Acknowledgements.....	75
Publications	76

第一章 绪论

1.1 前言

从人类文明的起源开始，人类的发展与能源的应用一直密不可分。然而伴随着人类社会的快速发展，人们对能源的需求量也急剧增长。随着煤、石油等一次不可再生能源的过量开采、消耗，以及由此带来的生活环境的不断恶化，这些使得人们逐渐意识到寻求节能、环保、高效的新能源亟不可待。

因此，太阳能、潮汐能、水能、风能等各种可持续能源随之开始在能源领域占据着越来越重要的地位。而如何最大化的利用这些可以不断产生的绿色能源、以及解决其使用时面临的产能不稳定的问题成为研究者亟需解决的又一个问题。作为能源存储的一个重要手段，电池的出现为人们的生产和生活带来了极大的便利。伴随着电子和信息产业的快速发展，电池的优势越发显现出来，在现代信息社会的地位也愈显重要。在电池行业受到越来越多关注的同时，人们对于电池的储能、安全、循环寿命等各方面的性能提出更高要求。锂离子电池(如图 1.1 所示)^[1]因其比能量大、安全性能好、循环寿命高、可快速充放电等优良性能，在众多的二次电池当中脱颖而出，成为当今电池行业的主流产品之一。为了研发出具备优异的储锂性能的锂离子电池，大量的研究工作已经全方面的展开。

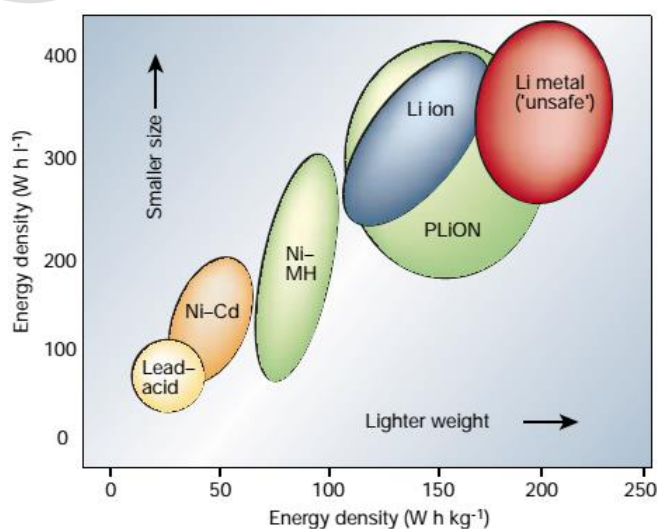


图 1.1 不同电池的能量密度的比较^[1]

Fig 1.1 Comparison of different energy density of batteries^[1]

1.2 锂离子电池概述

1.2.1 锂离子电池工作原理

锂离子电池（LIBs）体系主要包含负极材料、正极材料、电解液和隔膜四部分。以目前商用的锂离子电池^[2]的组成体系为例（如图 1.2 所示），其正极材料为 LiCoO_2 ，负极材料为石墨。在正常的充放电循环过程中，锂离子的嵌入及脱出发生在两种层状结构的电极材料之间。充电过程中， LiCoO_2 正极材料发生氧化反应和锂离子脱出。由于 LiCoO_2 的最高电压被限制在 4.2 V (vs. Li/Li^+)，导致实际发生的反应为 LiCoO_2 与 $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ 之间的一阶相变，因此只能产生约 140 mA h g^{-1} 的可逆容量。而负极的石墨材料在充电过程中则发生了还原反应和锂离子的可逆性嵌入，其形成的最终产物为 LiC_6 ^[2, 3]。放电过程则是上述过程的可逆过程。锂离子电池工作过程中发生的完整的电化学反应如下所示：

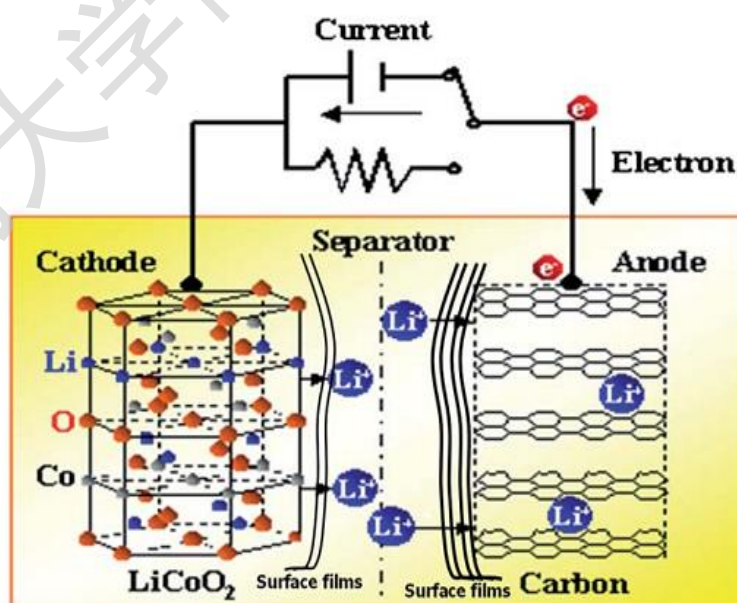
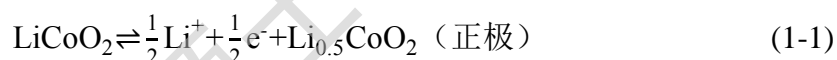


图 1.2 锂离子电池的工作原理^[2]

Fig 1.2 A schematic presentation of lithium-ion battery^[2]

1.2.2 负极材料类型

锂离子电池 (LIBs) 被认为是近二十年来现代电化学领域最有意义的研发成果之一。而优异的性能离不开拥有合理设计的成分和结构的材料的支撑, 因此, 锂离子电池的发展同样也依赖于材料的研究进展。作为锂离子电池体系的重要组成部分, 负极材料的研究开发是材料科学领域中的最重要研究课题, 关系着锂离子电池的进一步发展与应用。具有优异性能的锂离子电池负极材料的判定标准如下:

- (1) 具有良好的结构稳定性, 这可以确保在 Li^+ 的嵌入及脱出过程中能够尽可能保持结构的完整性, 从而使电池具有良好的循环性能;
- (2) 低的反应电位, 即锂离子嵌入负极材料时的氧化还原电位应尽可能接近金属锂的电位, 以使其具有更高的输出电压;
- (3) 拥有高的能量密度, 即单位质量和单位体积的电极材料应尽可能具有高的储存 Li^+ 的能力, 以减轻电池的整体质量;
- (4) 拥有高的可逆容量, 即尽量减少首次循环过程中产生的不可逆容量损失, 使锂离子嵌入、脱出电极材料具有可逆性, 不发生或者尽量少发生副反应;
- (5) 拥有良好的导电性和 Li^+ 传输能力, 尽量减少电池的不必要的额外损耗, 以及减少极化现象的产生, 这将有利于进行大电流的充放电;
- (6) 与电解质有良好的相容性, 能够在电极材料表面形成稳定的固体电解质界面膜, 不与电解质发生副反应;
- (7) 活性材料制备工艺应尽可能简单、便捷, 材料来源丰富、成本低廉、绿色环保。

现在, 市场上主流的锂离子电池的负极材料主要为石墨, 然而其低的理论容量 (372 mA h g^{-1}) 和不理想的循环性能等不足之处成为了束缚锂离子电池进一步发展的枷锁。具有高容量密度、高稳定性的新型负极材料的研发成为当前提升锂离子电池应用性能的关键问题。可作为锂离子电池负极的材料主要有以下几种材料: 过渡金属氧化物、硅基材料、合金类材料、碳基材料等。从反应机理的角度, 可将负极材料分为四种: 嵌入型、合金型、转换型以及合金-转换混合型(如图 1.3 所示)^[4]。

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.